

УДК 620.193:66.02

Товажнянский Л.Л., Чуняева Л.О.

**РАСЧЕТ СРОКА СЛУЖБЫ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ,
ЗАЩИЩЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ДИФфуЗИОННОГО КАРБИДНОГО
ПОВЕРХНОСТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ (ДКПЛ)***Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»*

Известно, что диффузионное карбидное поверхностное легирование (ДКПЛ) углеродистых сталей придает им высокую коррозионную стойкость, и позволяет снизить расход ценных легирующих элементов [1].

Теоретические и экспериментальные исследования, проведенные в НТУ «ХПИ» и НИФХИ им. Л.Я. Карпова показали, что при поверхностном легировании карбидообразователями железоуглеродистых сплавов, углерод последних играет важную положительную роль, обеспечивая формирование особо плотных карбидных слоев, обладающих более высокой коррозионной стойкостью, чем сплавы типа твердых растворов [2].

Результаты промышленных коррозионных испытаний, проанализированные в работе [3], доказывают возможность и высокую экономическую эффективность использования сталей, защищенных по технологии ДКПЛ, при изготовлении оборудования химических производств. На основании проведенных исследований была разработана новая концепция защиты железоуглеродистых сплавов, позволяющая целенаправленно улучшать физико-химические свойства защитных слоев [4].

Однако до настоящего времени не разработана методика оценки срока службы поверхностно-легированных материалов в агрессивных средах, что делает невозможным инженерный расчет оборудования, спроектированного на их основе.

Таким образом, целью работы является разработка методики расчета срока службы железоуглеродистых сплавов, защищенных по технологии ДКПЛ, по результатам лабораторных и промышленных коррозионных испытаний.

Для оценки срока службы поверхностно-легированных железоуглеродистых сплавов необходимо учитывать даже незначительные отклонения по толщине защитного слоя и реальной скорости коррозии в агрессивной среде.

Поскольку на измерения зависимых величин при проведении лабораторных испытаний накладываются случайные помехи – ошибки измерения, средние величины являются, лишь оценками генеральных параметров реального процесса. Необходимо определить доверительный интервал с вероятностью, достаточной для удовлетворения требований по надежности химического аппарата. Если задаться вероятностью $B = 95 \%$ и построить доверительный интервал то, с вероятностью 95 %, можно утверждать, что генеральный параметр заключен в рамки доверительного интервала. После определения величин генеральных параметров коррозионной стойкости защитного слоя и его толщины можно рассчитать срок службы сплава с определенным доверительным интервалом.

Для примерного расчета срока службы поверхностно-легированных сплавов, были приняты параметры технологического режима. Процесс диффузионного карбидного поверхностного легирования реализуется на образцах из стали 35, которые подвергается химико-термической обработке в течение 5 часов при температуре нагрева 1050 °С в соответствии с требованиями технологии.

В таблице 1 приведены данные изменения концентрации хрома K_{Cr} % вес в карбидном поверхностном слое толщиной H_{Cr} мм, и данные об эффективности антикоррозионной защиты ($K_{кор}$ – коэффициент коррозии, мм/год), полученные при испытании образцов в 25 % растворе HNO_3 при 60 °С – $K_{кор1}$, и в фильтровой жидкости содового производства $NaCl$ – 254 г/дм³, NH_4OH – 120 г/дм³, $(NH_4)_2CO_3$ – 91 г/дм³, NH_4Cl – 8 г/дм³, Na_2SO_4 – 6 г/дм³ при 70 °С – $K_{кор2}$.

В соответствии с десятибалльной шкалой коррозионной стойкости металлов по ГОСТ 13819-68 стойкость ДКПЛ стали 35 в азотной кислоте соответствует группе полностью устойчивые – балл 1, а в фильтровой жидкости – группе повышенной устойчивости – балл 2. Скорость коррозии до 0,001 и 0,005 мм/год соответственно.

Таблица 1

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
H_{Cr}	0,009	0,011	0,010	0,011	0,0010	0,012	0,011	0,010
K_{Cr}	83	87	85	85	83	86	88	85
$K_{кор1}$	0,001	0,0008	0,0007	0,001	0,0006	0,0009	0,0006	0,0007
$K_{кор2}$	0,0031	0,0018	0,004	0,0025	0,002	0,0016	0,0021	0,003
№ опыта	9	10	11	12	13	14	15	16
H_{Cr}	0,010	0,011	0,011	0,010	0,011	0,012	0,010	0,010
K_{Cr}	85	84	86	83	86	87	84	86
$K_{кор1}$	0,0008	0,0005	0,0006	0,0012	0,0008	0,001	0,0005	0,0008
$K_{кор2}$	0,0024	0,0033	0,0025	0,0038	0,0017	0,002	0,003	0,0019

Для сравнения расчетных и экспериментальных данных строится доверительный интервал. Для этого находятся оценки математических ожиданий (арифметические средние) величин K_{Cr} , $K_{кор1}$, $K_{кор2}$.

$H_{Cr} = 0,01056$ мм; $K_{Cr} = 85,25$ %; $K_{кор1} = 0,00078$ мм/год; $K_{кор2} = 0,00254$ мм/год.

Разброс измеренных величин относительно среднего значения (оценивается среднеквадратической ошибкой) составил:

$$\sigma_{K_{Cr}} = \left(\frac{1}{v} \left[\sum_{i=1}^n K_{Cri}^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n K_{Cri})^2}{n} \right] \right)^{0,5} = 1,51\% ,$$

где K_{Cri} – замер концентрации хрома, n – число измерений, $v = n - 1$ – число степеней свободы. Аналогично находим $\sigma_{K_{кор1}}$ и $\sigma_{K_{кор2}}$.

$\sigma_{K_{Cr}} = 1,51$ %; $\sigma_{H_{Cr}} = 0,00081$ мм; $\sigma_{K_{кор1}} = 0,0002$ мм/год; $\sigma_{K_{кор2}} = 0,00075$ мм/год.

В нормальном распределении отдельные замеры не должны выходить за пределы интервалов:

$$\begin{aligned} H_{Cr \min} &= H_{Cr} - t \sigma_{H_{Cr}}; H_{Cr \max} = H_{Cr} + t \sigma_{H_{Cr}}; \\ K_{Cr \min} &= K_{Cr} - t \sigma_{K_{Cr}}; K_{Cr \max} = K_{Cr} + t \sigma_{K_{Cr}}; \\ K_{кор1 \min} &= K_{кор1} - t \sigma_{K_{кор1}}; K_{кор1 \max} = K_{кор1} + t \sigma_{K_{кор1}}; \\ K_{кор2 \min} &= K_{кор2} - t \sigma_{K_{кор2}}; K_{кор2 \max} = K_{кор2} + t \sigma_{K_{кор2}}, \end{aligned}$$

где $t = f(V; B)$ – квантиль распределения Стьюдента.

Для вероятности $B = 95\%$ и $V = 15$, квантиль распределения $t = 2,13$. Отсюда:

$$\begin{aligned} H_{Cr \min} &= 0,00883; H_{Cr \max} = 0,01229; \\ K_{Cr \min} &= 82,02; K_{Cr \max} = 88,48; \\ K_{кор1 \min} &= 0,00035; K_{кор1 \max} = 0,0012; \\ K_{кор2 \min} &= 0,00095; K_{кор2 \max} = 0,00413. \end{aligned}$$

Из таблицы 1 видно, что измеренные величины H_{Cr} , K_{Cr} , $K_{кор1}$, $K_{кор2}$ не выходят за пределы указанных интервалов. Следовательно, гипотеза о нормальности распределений величин K_{Cr} , $K_{кор1}$, $K_{кор2}$ не может быть отвергнута.

Находим доверительный интервал для средних величин. Ошибки среднего составляют:

$$\begin{aligned} \sigma_{CpHCr} &= \sigma_{HCr}/n^{0,5} = 0,0002; \\ \sigma_{CpKCr} &= \sigma_{KCr}/n^{0,5} = 0,3775; \\ \sigma_{CpKкор1} &= \sigma_{Kкор1}/n^{0,5} = 0,00005; \\ \sigma_{CpKкор2} &= \sigma_{Kкор2}/n^{0,5} = 0,00019. \end{aligned}$$

Соответственно, 95% доверительный интервал для H_{Cr} , K_{Cr} , $K_{кор1}$, $K_{кор2}$ равен:

$$\begin{aligned} (H_{Cr})_{\min} &= H_{Cr} - t \sigma_{CpHCr} = 0,0101; \\ (H_{Cr})_{\max} &= H_{Cr} + t \sigma_{CpHCr} = 0,0109; \\ (K_{Cr})_{\min} &= K_{Cr} - t \sigma_{CpKCr} = 84,45; \\ (K_{Cr})_{\max} &= K_{Cr} + t \sigma_{CpKCr} = 86,05; \\ (K_{кор1})_{\min} &= K_{кор1} - t \sigma_{CpKкор1} = 0,00067; \\ (K_{кор1})_{\max} &= K_{кор1} + t \sigma_{CpKкор1} = 0,00088; \\ (K_{кор2})_{\min} &= K_{кор2} - t \sigma_{CpKкор2} = 0,00214; \\ (K_{кор2})_{\max} &= K_{кор2} + t \sigma_{CpKкор2} = 0,00294. \end{aligned}$$

Исходя из значений доверительных интервалов, можно рассчитать срок службы поверхностно-легированной стали 35 в азотной кислоте и фильтровой жидкости.

$$\begin{aligned} \tau_{кор1 \min} &= (H_{Cr})_{\min}/(K_{кор1})_{\max} = 11,5 \text{ лет}; \\ \tau_{кор1 \max} &= (H_{Cr})_{\max}/(K_{кор1})_{\min} = 16,3 \text{ лет}; \\ \tau_{кор2 \min} &= (H_{Cr})_{\min}/(K_{кор2})_{\max} = 3,4 \text{ лет}; \\ \tau_{кор2 \max} &= (H_{Cr})_{\max}/(K_{кор2})_{\min} = 5,1 \text{ лет}. \end{aligned}$$

На основании расчета срока службы поверхностно легированной стали 35 можно рекомендовать ее для изготовления аппаратов, работающих в растворах азотной кислоты с гарантированным сроком службы до 10 лет.

Срок службы указанной стали в растворе фильтровой жидкости недостаточен для изготовления реакционных аппаратов, однако она может с успехом заменить сменные детали, быстро выходящие из строя из-за коррозионно-эрозионного износа (крыльчатки насосов, запорная арматура). С целью повышения срока службы в фильтровой жидкости необходимо вводить в защитный слой карбидообразователи, повышающие пассивируемость в хлоридных средах, например молибден, тантал, вольфрам.

Очевидно, толщина карбидного слоя, получаемая по указанному выше режиму на стали 35, недостаточна для достижения оптимального срока службы. Поэтому необходима корректировка режима поверхностного легирования с целью увеличения толщины карбидного слоя.

Выводы

1. Предложена методика расчета срока службы железоуглеродистых сплавов, защищенных по технологии ДКПЛ, по результатам лабораторных и промышленных коррозионных испытаний.

2. Сталь 35 защищенную карбидом хрома по технологии ДКПЛ в указанном режиме можно рекомендовать для производства аппаратов, работающих в азотнокислых средах.

3. Для увеличения срока службы поверхностно-легированной стали 35 в хлоридных средах необходимо вводить в защитный слой карбидообразователи, повышающие пассивируемость в хлоридных средах, например молибден, тантал, вольфрам.

4. С целью достижения срока службы 15 лет, оптимального для химического оборудования, необходима корректировка режима защиты стали 35, позволяющая увеличить толщину карбидного слоя до 20-30 мкм.

Литература

1. Колотыркин Я. М., Новаковский В. М., Заец И.И. и др. Поверхностное противокоррозионное легирование черного металла карбидообразователями // Защита металлов.– 1984.– Т.20, №1.– С. 3-13.

2. Новаковский В. М., Чуняева Л.О. Теоретическая оценка возможности смыкания карбидной фазы в поверхностных слоях диффузионно-хромируемой стали // Защита металлов.–1992.–Т.28, №6.– С.883-893.

3. Товажнянский Л.Л., Чуняева Л.О. Разработка высоконадежной антикоррозионной защиты аппаратуры химических производств //ИТЕ – интегрированные технологии и энергосбережение.– Харьков НТУ«ХПИ», 2001.–№3.– С. 106-110.

4. Чуняева Л.О. Новая концепция защиты железоуглеродистых сплавов //ИТЕ – интегрированные технологии и энергосбережение.– Харьков НТУ«ХПИ», 2001.–№1.– С. 110-114.

УДК 620.193:66.02

Товажнянский Л.Л., Чуняева Л.О.

РОЗРАХУНОК СТРОКУ СЛУЖБИ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ, ЗАХИЩЕНИХ ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ ДИФУЗІЙНОГО КАРБІДНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ЛЕГУВАННЯ (ДКПЛ)

Запропонована методика розрахунку строку служби залізовуглецевих сплавів, захищених за технологією ДКПЛ, по результатах лабораторних і промислових корозійних випробувань. Нова методика враховує специфічні особливості карбідного шару – малу товщину і дуже високу корозійну стійкість.